

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 630 438

(21) N° d'enregistrement national :

88 05473

(51) Int Cl⁴ : C 07 C 149/273; A 61 K 7/13.

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 25 avril 1988.

(30) Priorité :

(43) Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 43 du 27 octobre 1989.

(60) Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

(71) Demandeur(s) : Société anonyme dite : L'OREAL — FR.

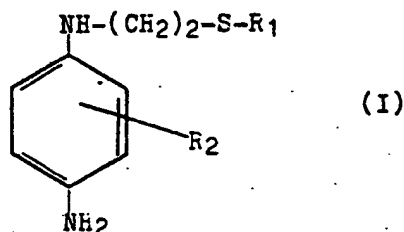
(72) Inventeur(s) : Alex Junino ; Alain Genet ; Gérard Lang.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : Bureau D.A. Casalonga-Josse.

(54) Nouvelles p-phénylènediamines, leur procédé de préparation, composition tinctoriale les contenant et procédé de teinture correspondant.

(57) L'invention est relative à des p-phénylènediamines de
formule :



dans laquelle R₁ représente un radical alkyle, hydroxyalkyle ou polyhydroxyalkyle, R₂ représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle, ainsi que les sels d'acides correspondants, aux compositions et au procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des cheveux les mettant en œuvre.

FR 2 630 438 - A1

Nouvelles p-phénylènediamines, leur procédé de préparation, composition tinctoriale les contenant et procédé de teinture correspondant.

5 L'invention est relative à de nouvelles paraphénylènediamines, à leur préparation, aux compositions et au procédé de teinture des fibres kératiniques les mettant en oeuvre.

10 On sait que les p-phénylènediamines jouent, dans les teintures d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des cheveux, un rôle très important, qu'elles soient utilisées seules ou en association avec des coupleurs tels que des m-phénylènediamines, des m-aminophénols ou des
15 m-diphénols.

Pour qu'un colorant d'oxydation, et en particulier une p-phénylènediamine, puisse être sélectionné pour des teintures capillaires, il faut qu'il présente, lors de son application dans une
20 teinture pour cheveux, une bonne innocuité et il faut également que les nuances conférées aux cheveux soient

stables dans le temps et, en particulier, résistent à la lumière, aux intempéries et aux shampooings pendant la durée qui sépare habituellement deux colorations successives des cheveux.

5 La présente invention a pour objet de nouvelles p-phénylènediamines qui présentent simultanément, d'une part, une bonne innocuité à l'application en teinture pour des fibres kératiniques et en particulier des cheveux et, d'autre part, une
10 bonne stabilité des nuances obtenues au cours du temps, en particulier une bonne stabilité aux intempéries, à la lumière et aux lavages.

La présente invention a également pour objet un procédé de préparation de ces composés.

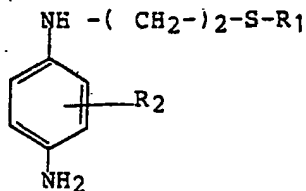
15 Un autre objet de l'invention est constitué par la composition tinctoriale contenant au moins une paraphénylènediamine de cette famille.

L'invention a également pour objet les nouvelles p-nitroanilines N-substituées, utilisées dans
20 la synthèse des nouvelles p-phénylènediamines susmentionnées, ainsi que leur utilisation en coloration directe des cheveux.

L'invention a enfin pour objet un procédé de teinture pour fibres kératiniques et en particulier pour
25 cheveux humains, utilisant ces paraphénylènediamines.

D'autres objets de l'invention apparaîtront à la lecture de la description et des exemples qui suivent.

30 Les paraphénylènediamines conformes à l'invention sont essentiellement caractérisées par le fait qu'elles répondent à la formule :



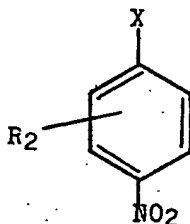
dans laquelle R_1 représente un radical alkyle, hydroxyalkyle ou polyhydroxyalkyle, R_2 représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle ou les sels d'acides correspondants.

5 Les composés préférés répondent à la formule générale (I), dans laquelle R_1 représente un radical alkyle comportant de 1 à 4 atomes de carbone, hydroxyalkyle comportant de 2 à 4 atomes de carbone ou polyhydroxyalkyle comportant 3 ou 4 atomes de carbone, R_2 10 représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle comportant 1 à 4 atomes de carbone, ainsi que les sels d'acides correspondants.

Les sels préférés sont choisis parmi les chlorhydrates, sulfates, tartrates et autres sels 15 cosmétiquement acceptables.

Le procédé de préparation des composés de formule (I), comporte essentiellement les étapes suivantes :

20 1/ l'on traite un p-halogénonitrobenzène de formule (II) :

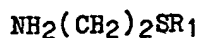


(II)

25

dans laquelle R_2 a la signification définie dans la formule (I), X représente un atome d'halogène avec une amine de formule :

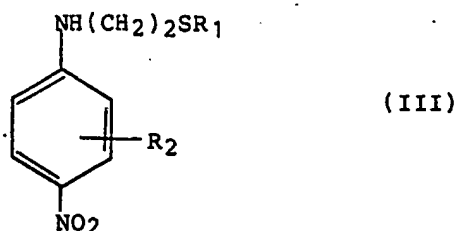
30



(IV)

35

dans laquelle R_1 a la signification définie dans la formule (I) pour obtenir la p-nitroaniline de formule (III) :



5

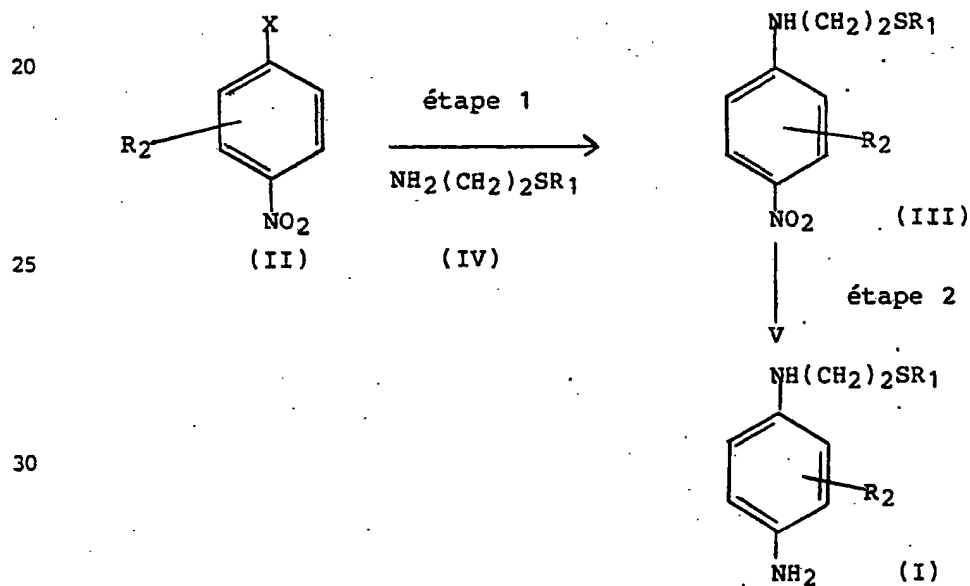
2/ l'on réduit le groupement NO₂ du composé de formule (III), soit par réduction par l'hydrogène en présence d'un catalyseur, soit par réduction sur le fer dans l'acide acétique ou le zinc en présence d'alcool et de chlorure d'ammonium.

10

Ce procédé de préparation des composés de formule (I) conforme à l'invention peut être représenté par le schéma réactionnel (A) suivant.

15

Schéma réactionnel A



20

25

30

ETAPE 1

La p-nitroaniline de formule (III) est préparée par l'action de l'amine $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{SR}_1$ sur le p-halogénonitrobenzène (II), dans lesquelles R_1 et R_2 ont les significations définies ci-dessus dans la formule (I). La substitution du groupement halogéno X est effectuée dans l'eau en présence ou non d'un solvant tel que le diméthyl-formamide, la N-méthylpyrrolidone ou le dioxane, la température de la réaction étant comprise entre la température ambiante et la température de reflux du milieu réactionnel. Les "capteurs" de l'acide halohydrigue utilisés sont de préférence choisis parmi la triéthylamine, les carbonates de sodium, de potassium et de calcium.

ETAPE 2

La réduction du groupement NO_2 du composé de formule (III) permettant d'obtenir le composé de formule (I) conforme à l'invention, consiste à procéder à une réduction par l'hydrogène en présence d'un catalyseur (Catalytic Hydrogenation Augustine R-L, Marcel DEKKER, Inc. NEW-YORK, 1965) ou une réduction par le fer dans l'acide acétique ou le zinc en présence d'alcool et de chlorure d'ammonium.

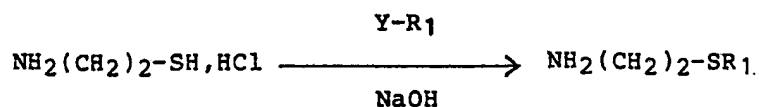
Un mode de procédé de préparation conforme à l'invention particulièrement préféré consiste à préparer l'amine de formule (IV) au moment de l'emploi, sans l'isoler, en faisant réagir une solution aqueuse de chlorhydrate d'amino-2 éthanethiol avec une solution aqueuse de soude pour neutraliser le chlorhydrate et un halogénure de formule Y-R_1 dans laquelle R_1 a la signification définie ci-dessus, et Y représente un atome d'halogène choisi de préférence parmi l'iode, le

brome et le chlore, la température de réaction étant inférieure à 50°C.

Ce mode de préparation peut se résumer selon le schéma réactionnel B.

5

Schéma réactionnel B



10

Les composés de formule (III) sont nouveaux. Ils peuvent être utilisés pour la coloration directe des cheveux auxquels ils confèrent une coloration jaune.

15

Les composés de formule (I) sont utilisés plus particulièrement pour la teinture de fibres kératiniques et en particulier de fibres kératiniques humaines telles que les cheveux.

20

Les compositions tinctoriales pour fibres kératiniques et en particulier pour cheveux humains, contiennent dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un composé de formule (I) ou un sel d'acide correspondant dans des quantités efficaces pour la teinture.

25

Les composés de formule (I) sont utilisés de préférence dans les compositions de l'invention à une concentration comprise entre 0,02 et 6% et de préférence comprise entre 0,15 et 5% en poids par rapport au poids total de la composition.

Le pH de la composition tinctoriale selon l'invention est compris entre 8 et 11 et de préférence entre 9 et 11.

Parmi les agents d'alcalinisation qui peuvent être utilisés, on peut mentionner l'ammoniac, les carbonates alcalins, les alcanolamines comme la mono- la di- ou la triéthanolamine.

Les compositions tinctoriales selon l'invention peuvent contenir un ou plusieurs composés de formule (I). Elles peuvent également contenir d'autres paraphénylènediamines autres que celles définies dans la formule (I), telles que par exemple : la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la diméthyl-2,6 paraphénylènediamine, la diméthyl-2,6 méthoxy-3 paraphénylènediamine, la N,N-(β -hydroxyéthyl)amino-4 aniline, la N,N-(éthyl,carbamyilméthyl)amino-4 aniline, ainsi que leurs sels.

Les compositions tinctoriales selon l'invention peuvent également contenir des p-aminophénols tels que par exemple : le p-aminophénol, le méthyl-2 amino-4 phénol, le méthyl-3 amino-4 phénol, le chloro-2 amino-4 phénol, le chloro-3 amino-4 phénol, le diméthyl-2,6 amino-4 phénol, le diméthyl-3,5 amino-4 phénol, le diméthyl-2,3 amino-4 phénol, le diméthyl-2,5 amino-4 phénol, l'hydroxyméthyl-2 amino-4 phénol, le β -hydroxyéthyl-2 amino-4 phénol, le méthoxy-2 amino-4 phénol, le méthoxy-3 amino-4 phénol, l'amino-2 hydroxy-5 phénoxyéthanol, ainsi que leurs sels.

Les compositions tinctoriales selon l'invention peuvent également contenir des orthophénylènediamines et des orthoaminophénols comportant éventuellement des substitutions sur le noyau ou sur des fonctions amines. On peut citer par exemple
5 l'amino-1 hydroxy-2 benzène, le méthyl-6 hydroxy-1 amino-2 benzène, le méthyl-4 amino-1 hydroxy-2 benzène.

Les compositions tinctoriales, objet de la présente invention, contiennent généralement en association avec les précurseurs "para" constitués par
10 les composés de formule (I) et éventuellement avec d'autres paraphénylènediamines ou avec des paraaminophénols, des coupleurs qui donnent, par couplage oxydatif avec les précurseurs "para", des colorants.
15

Les colorants sont en particulier des indoanilines, des indamines ou des indophénols diversement nuancés qui contribuent à modifier et à enrichir de reflets les colorations "de fond" conférées
20 aux cheveux par les produits de condensation des précurseurs "para" sur eux-mêmes.

Les coupleurs utilisés généralement en association avec les composés de formule (I) dans les compositions tinctoriales, selon l'invention, sont
25 choisis de préférence parmi les métadiphénols, les métaaminophénols, les métaphénylènediamines, les métaacylaminophénols, les métauréidophénols, les métacarbalcoxyaminophénols, l' α -naphtol, les coupleurs hétérocycliques, les coupleurs possédant un groupe
30 méthylène actif tels que les composés β -cétoniques et les pyrazolones.

Parmi les métadiphénols, on peut citer : la résorcine, la méthyl-2 résorcine, la méthyl-5 résorcine, le dihydroxy-2,4 phénoxyéthanol, le monométhyléther de
35 résorcine, le dihydroxy-2,4 anisole. Les métadiphénols

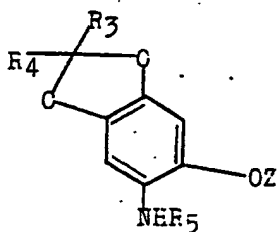
associés aux composés de formule (I) conduisent à des nuances gris beige par couplage oxydatif.

Parmi les métaaminophénols, on peut citer : le métaaminophénol, le méthyl-2 amino-5 phénol, le méthyl-2 N-(β -hydroxyéthyl)amino-5 phénol, le méthyl-2 N-(β -méthylaminoéthyl)amino-5 phénol, le diméthyl-2,6 amino-3 phénol, et leurs sels. Ces coupleurs utilisés avec les composés de formule (I) conduisent par couplage oxydatif à des nuances pourpres.

Parmi les métaphénylènediamines, on peut citer : la m-phénylènediamine, le diamino-2,4 phénoxyéthanol, le diméthoxy-2,4 diamino-1,3 benzène, le triméthoxy-1,3,5 diamino-2,4 benzène, le diamino-2,4 anisole, le [N-(β -hydroxyéthyl)amino-2 amino-4] phénoxyéthanol, le [N-(β -hydroxyéthyl)amino-4 amino-2] phénoxyéthanol, l' amino-2-N-(β -hydroxyéthyl) amino-4 anisole, le di(β -hydroxyéthoxy)-4,6-diamino 1,3-benzène, le β -hydroxyéthoxy-1 diamino-2,4 benzène, et leurs sels. Ces coupleurs utilisés avec les composés de formule (I) conduisent par couplage oxydatif à des couleurs bleues.

On peut aussi mentionner comme coupleurs utilisables dans les compositions de l'invention, le méthylènedioxy-3,4 phénol, le méthylènedioxy-3,4 aniline, le bromo-2 méthylènedioxy 4,5-phénol, le chloro-2 méthylène dioxy-4,5 phénol, l' amino-6 benzomorpholine et l'hydroxy-6 benzomorpholine.

On peut enfin mentionner comme coupleurs particulièrement intéressants, les composés hétérocycliques répondant à la formule :



(V)

dans laquelle R₅ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, un radical hydroxyalkyle en C₂-C₄, un radical polyhydroxyalkyle en C₃ à C₆, un radical alcoxyalkyle en C₂-C₆, Z, indépendamment de R₅ représente un radical alkyle en C₁ à C₄, un radical hydroxyalkyle en C₂ à C₄, un radical polyhydroxyalkyle en C₃ à C₆, un radical alcoxyalkyle en C₂-C₆ ou un radical trifluoroéthyle, R₃ et R₄ désignent indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C₁ à C₄, ou l'un des sels d'addition avec un acide minéral et en particulier l'amino-4 méthoxy-5 méthylènedioxy-1,2 benzène, le (β-hydroxyéthyl)amino-4 méthoxy-5 méthylènedioxy-1,2 benzène, l'amino-4 (trifluoro-2',2',2' éthoxy)-5 méthylènedioxy-1,2 benzène, le méthylamino-4 méthoxy-5 méthylènedioxy-1,2 benzène, l'amino-4 (β-hydroxyéthoxy)-5 méthylènedioxy-1,2 benzène ou encore l'amino-6 méthoxy-5 méthyl-2 propyl-2 benzodioxol-1,3.

Ces coupleurs utilisés avec les composés de formule (I) ainsi que l'hydroxy-6 benzomorpholine conduisent par couplage oxydatif à des nuances vertes qui sont particulièrement recherchées pour l'obtention de nuances mates pour rabattre les nuances trop rouges et pour apporter une correction éventuelle à la tendance qu'ont certaines teintures à rougir dans le temps.

Les compositions selon l'invention peuvent également contenir des colorants directs choisis de préférence parmi les colorants azoïques, anthraquinoniques ou les dérivés nitrés de la série benzénique.

L'addition de ces colorants directs aux compositions tinctoriales selon l'invention, permet de nuancer ou d'enrichir en reflets les colorations

apportées par les précurseurs de colorants d'oxydation.

5 L'ensemble des colorants d'oxydation (composés "para", "ortho" et coupleurs) utilisés dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention représente de préférence de 0,1 à 7% du poids total de ladite composition.

10 Les coupleurs sont présents dans des proportions suffisantes pour former un colorant par couplage oxydatif avec la paraphénylènediamine de formule (I) et de préférence dans des proportions de 0,1 à 5% en poids.

15 Les compositions tinctoriales conformes à l'invention peuvent contenir également des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères ou leurs mélanges. Parmi ces agents tensio-actifs, on peut citer plus particulièrement les alkylbenzènesulfonates, les alkylnaphtalènesulfonates, les sulfates, les éthersulfates et sulfonates d'alcools gras, les savons, les sels d'ammonium quaternaires, les 20 éthanolamides d'acides gras éventuellement oxyéthylénés, les acides, les alcools et les amines polyoxyéthylénés, les alcools polyglycérolés, les alkylphénols polyoxyéthylénés ou polyglycérolés ainsi que les alkylsulfates polyoxyéthylénés.

25 Les agents tensio-actifs sont présents dans les compositions conformes à l'invention dans des proportions comprises entre 0,5 et 40% en poids et de préférence entre 2 et 30% en poids par rapport au poids total de la composition.

30 Les compositions tinctoriales selon l'invention peuvent également contenir des solvants organiques pour solubiliser les composés qui ne seraient pas suffisamment solubles dans l'eau. Parmi ces solvants, on peut mentionner à titre d'exemple, les

alcanols inférieurs en C₁-C₄ tels que l'éthanol et l'isopropanol; le glycérol; les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique ou l'alcool phényléthylique; les glycols ou éthers de glycol comme le 2-butoxyéthanol, l'éthylèneglycol, le propylèneglycol, le monoéthyléther et le monométhyléther du diéthylèneglycol, ainsi que les produits analogues et leurs mélanges. Les solvants sont présents de préférence dans une proportion comprise entre 1 et 40% en poids et en particulier entre 2 et 30% en poids par rapport au poids total de la composition.

Les compositions tinctoriales selon l'invention peuvent contenir des agents épaississants choisis de préférence dans le groupe formé par l'alginate de sodium, la gomme arabique, les dérivés de la cellulose tels que la méthylcellulose, l'hydroxyéthylcellulose, l'hydroxypropylcellulose, l'hydroxyméthylcellulose, la carboxyméthylcellulose, les polymères d'acide acrylique, la gomme de xanthane. On peut également utiliser des agents épaississants minéraux tels que la bentonite. Ces agents épaississants sont présents de préférence dans des proportions comprises entre 0,1 et 5% et en particulier entre 0,5 et 3% en poids par rapport au poids total de la composition.

Les compositions tinctoriales conformes à l'invention peuvent contenir des agents antioxydants choisis en particulier parmi le sulfite de sodium, l'acide thioglycolique, le bisulfite de sodium, l'acide ascorbique et l'hydroquinone. Ces agents antioxydants sont présents dans la composition dans des proportions comprises entre 0,05 et 1,5% en poids par rapport au poids total de la composition.

Les compositions conformes à l'invention peuvent contenir d'autres adjuvants généralement

utilisés en cosmétique, tels que des agents de pénétration, des agents séquestrants, des tampons et des parfums.

5 Les compositions tinctoriales conformes à l'invention peuvent se présenter sous des formes diverses telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques et notamment des cheveux humains. Elles peuvent également
10 être conditionnées en flacons aérosols en présence d'un agent propulseur.

La présente invention a également pour objet un procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des cheveux humains, caractérisée par le
15 fait que l'on mélange au moment de l'emploi une composition tinctoriale contenant un précurseur de colorant par oxydation de type para de formule (I) avec une solution oxydante en une quantité suffisante, pour former le colorant, que l'on applique le mélange obtenu
20 sur les cheveux, qu'on le laisse poser pendant 10 à 40 minutes et de préférence pendant 15 à 30 minutes, que l'on rince les cheveux, qu'on les lave au shampoing, qu'on les rince à nouveau et enfin qu'on les sèche.

La solution oxydante contient des agents
25 d'oxydation tels que l'eau oxygénée, le peroxyde d'urée ou les persels tels que le persulfate d'ammonium. On utilise de préférence une solution d'eau oxygénée à 20 volumes.

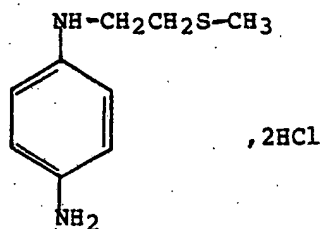
Une autre forme particulière de procédé de
30 teinture des cheveux conforme à l'invention consiste à appliquer sur les cheveux le précurseur de colorant d'oxydation de type para de formule (I) au moyen d'une composition susdéfinie et dans un second temps, que l'on applique sur les cheveux le ou les coupleur(s), l'agent
35 oxydant étant présent dans la composition appliquée dans

le second temps ou bien appliquée sur les cheveux eux-mêmes dans un troisième temps, et les conditions de pose, de séchage et de lavage étant identiques à celles indiquées au procédé ci-dessus.

5 Les exemples ci-après servent à mieux illustrer l'invention mais ne sont en aucun cas limitatifs de sa portée.

EXEMPLE DE PREPARATION 1

10



15

Préparation du dichlorhydrate de 3-(méthylthio)éthyl-amino-4 aniline

PREMIERE ETAPE

20

Préparation de la nitro-4 N-3-(méthylthio)éthylaniline

25

A une solution de 0,4 mole (45,4 g) de chlorhydrate d' amino-2 éthanethiol et de 0,4 mole (56,8 g) d'iodure de méthyle dans 100 ml d'eau, on ajoute, goutte à goutte, à 30°C, une solution de 0,4 mole de soude dans 100 ml d'eau. Après une heure supplémentaire d'agitation à 40°C, on ajoute 0,15 mole (21,2 g) de fluoro-4 nitrobenzène et 42 ml de triéthylamine.

30

Le mélange réactionnel est chauffé 3 heures au bain-marie bouillant, puis abandonné une nuit à température ambiante; après acidification, il est extrait à l'acétate d'éthyle.

35

Après séchage de la phase organique, on obtient une huile par évaporation sous vide de l'acétate

d'éthyle. Le fluoro-4 nitrobenzène qui n'aurait pas réagi peut être récupéré par extraction à l'éther éthylique de la solution préparée en dissolvant l'huile obtenue dans 100 ml d'acide chlorhydrique concentré. Par neutralisation de la phase aqueuse, puis extraction par l'éther éthylique, on obtient le produit attendu qui est purifié par chromatographie sur colonne de silice (éluant cyclohexane/acétate d'éthyle 75/25).

L'analyse du produit ainsi purifié donne les résultats suivants :

Analyse	Calculé pour $C_9H_{12}N_2O_2S$	Trouvé
C%	50,94	51,10
H%	5,70	5,74
N%	13,20	13,25
O%	15,08	15,20
S%	15,08	15,15

DEUXIEME ETAPE

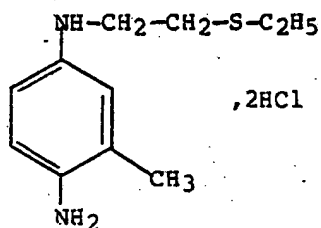
Préparation du dichlorhydrate de 8-(méthylthio)éthylamino-4 aniline

A 44 ml de solution hydroalcoolique (10% d'eau, 90% d'alcool), on ajoute 0,8 g de chlorure d'ammonium et 20 g de zinc en poudre. On porte ce mélange au reflux sous agitation puis on ajoute 0,04 mole (8,5 g) de nitro-4-N-8-(méthylthio)éthylaniline en réglant l'addition de manière à maintenir le reflux sans chauffage. Le milieu réactionnel décoloré est filtré bouillant dans une fiole contenant 8,5 ml d'acide chlorhydrique à 36%. Le produit attendu précipite sous forme de dichlorhydrate. Il est séché sous vide à 55°C.

L'analyse du produit obtenu donne les résultats suivants :

Analyse	Calculé pour $C_9H_{16}Cl_2N_2S$	Trouvé
C%	42,35	42,27
H%	6,32	6,39
N%	10,98	11,12
S%	12,56	12,44
Cl%	27,78	28,08

EXEMPLE DE PREPARATION 2



Préparation du dichlorhydrate de méthyl-2 S-(éthylthio) éthylamino-4 aniline

PREMIERE ETAPE

Préparation de la méthyl-3 nitro-4 N-S-(éthylthio) éthylaniline

A une solution de 0,27 mole de soude en pastilles et de 0,25 mole (28,4 g) de chlorhydrate d'amino-2 éthanethiol dans 100 ml d'eau, on ajoute en maintenant la température à 30°C, 0,26 mole (40,6 g) d'iodure d'éthyle. Après 2 heures d'agitation supplémentaires à 40°C, on ajoute 25 ml de dioxane puis 0,12 mole (18,6 g) de fluoro-5 nitro-2 toluène et 56 ml de triéthylamine.

Le mélange réactionnel est chauffé 5 heures au reflux. Après dilution par 250 g d'un mélange glace-eau, le milieu réactionnel est neutralisé. La phase huileuse obtenue par décantation est mise en solution dans 100 ml d'acide chlorhydrique à 36%. Le chlorhydrate du produit attendu précipite.

Par dissolution dans 150 ml d'eau chaude puis ajout de 10 ml d'une solution ammoniacale à 20%, le produit attendu précipite; il fond en-dessous de 50°C.

L'analyse du produit obtenu donne les résultats suivants :

Analyse	Calculé pour $C_{11}H_{16}N_2O_2S$	Trouvé
C%	54,97	54,80
H%	6,72	6,74
N%	11,66	11,61
O%	13,32	13,25
S%	13,34	13,54

DEUXIEME ETAPE

Préparation du dichlorhydrate de méthyl-2-8-(éthylthio)éthylamino-4 aniline

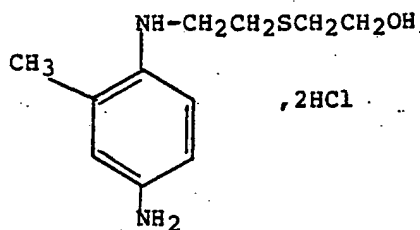
Dans un autoclave, on soumet à une pression de 50 kg d'hydrogène le mélange réactionnel composé de 0,041 mole (10 g) de méthyl-3 nitro-4-N-8-(éthylthio)éthylaniline et 4,5 g de palladium à 10% sur charbon dans 100 ml d'éthanol absolu. Le mélange réactionnel est abandonné 2 heures sans chauffage. Le milieu réactionnel est filtré dans une fiole contenant 16 ml d'une solution d'acide chlorhydrique dans l'éthanol absolu. Le chlorhydrate du produit attendu précipite et

est séché sous vide à 40°C. Il est recristallisé dans 125 ml d'éthanol à 96°.

L'analyse du produit obtenu donne les résultats suivants :

Analyse	Calculé pour $C_{11}H_{20}Cl_2N_2S$	Trouvé
C%	46,64	46,57
H%	7,12	7,15
N%	9,89	9,83
S%	11,32	11,24
Cl%	25,03	25,23

EXEMPLE DE PREPARATION 3



Préparation du dichlorhydrate de méthyl-3 β- (β'-hydroxyéthylthio) éthylamino-4 aniline

PREMIERE ETAPE

Préparation de la méthyl-2 nitro-4 N-β-(β'-hydroxyéthylthio) éthylaniline

A une solution de 0,22 mole de soude en pastilles et de 0,2 mole (22,7 g) de chlorhydrate d'α-amino-2 éthanethiol dans 100 ml d'eau, on ajoute goutte à goutte 0,21 mole (26,3 g) de bromhydrate du glycol à 40°C. Le chauffage est maintenu à 40°C pendant

30 minutes après la fin de l'addition. On ajoute 0,12 mole (18,6 g) de fluoro-4 méthyl-3 nitrobenzène, 56 ml de triéthylamine et 50 ml de dioxane. Le milieu réactionnel est chauffé 12 heures au reflux. Après évaporation à sec sous vide, le résidu est dilué par 100 ml d'eau additionnée de 20 ml d'acide chlorhydrique à 36%. Le produit attendu précipite. Recristallisé de l'alcool à 96°, il fond à 90°C.

L'analyse du produit obtenu donne les résultats suivants :

Analyse	Calculé pour $C_{11}H_{16}N_2O_3S$	Trouvé
C%	51,54	51,31
H%	6,29	6,35
N%	10,93	10,81
O%	18,72	18,49
S%	12,51	12,38

DEUXIEME ETAPE

Préparation du dichlorhydrate de méthyl-3-8- (8'-hydroxyéthylthio) éthylamino-4 aniline

On soumet à une pression de 50 kg d'hydrogène, le mélange réactionnel constitué de 0,0125 mole (3,3 g) de méthyl-2 nitro-4N-8-(8'-hydroxyéthyl) thioéthyl aniline et de 1,5 g de palladium à 10% sur charbon dans 70 ml d'éthanol absolu pendant 3 heures sans chauffage. Le milieu réactionnel est filtré dans une fiole contenant 5 ml d'une solution d'acide chlorhydrique dans l'éthanol absolu. Le chlorhydrate du produit attendu précipite.

L'analyse du produit obtenu après séchage sous vide donne les résultats suivants :

2630438

20

5

10

Analyse	Calculé pour $C_{11}H_{20}Cl_2N_2OS$	Trouvé
C%	44,14	43,91
H%	6,74	6,77
N%	9,36	9,28
O%	5,35	5,65
S%	10,71	10,58
Cl%	23,69	23,52

EXEMPLE D'APPLICATION 1

On prépare le mélange tinctorial suivant :

5	- Dichlorhydrate de 3-méthylthio éthylamino-4 aniline	1,0 g
	- Nonylphénol oxyéthyléné à 4 moles d'oxyde d'éthylène, vendu sous la dénomination CEMULSOL NP 4 par la Société RHONE POULENC	12,0 g
10	- Nonylphénol oxyéthyléné à 9 moles d'oxyde d'éthylène, vendu sous la dénomination CEMULSOL NP 9 par la Société RHONE POULENC	15,0 g
15	- Alcool oléique polyglycérolé à 2 moles de glycérol	1,5 g
	- Alcool oléique polyglycérolé à 4 moles de glycérol	1,5 g
	- Propylèneglycol	6,0 g
20	- Acide éthylènediamine tétracétique, vendu sous la dénomination TRILON B	0,12 g
	- Ammoniaque 22°Be	11,0 g
	- Eau	qsp 100,0 g
	- pH = 9,5	

25 Au moment de l'emploi, on ajoute 100 g d'eau
oxygénée à 20 volumes.

Le mélange appliqué 20 minutes à 35°C sur des
cheveux naturellement blancs à 90% leur confère après
shampooing et rinçage une coloration gris bleuté foncé.

EXEMPLE D'APPLICATION 2

On prépare le mélange tinctorial suivant :

- | | | |
|----|---|-------------|
| 5 | - Dichlorhydrate de méthyl-3
5-[(5'-hydroxyéthyl)thioéthyl] amino-4
aniline | 2,0 g |
| | - Alcoool cétylstéarylique, vendu sous la
dénomination ALFOL C 16/18 par la
Société CONDEA | 19,0 g |
| 10 | - 2-octyl dodécanol, vendu sous la
dénomination EUTANOL G par la
Société HENKEL | 4,5 g |
| 15 | - Alcoool cétyl stéarylique à 15 moles
d'oxyde d'éthylène, vendu sous la
dénomination MERGITAL C.S. par la
Société HENKEL | 2,5 g |
| | - Lauryl sulfate d'ammonium | 10,0 g |
| | - Polymère cationique présentant le
motif récurrent suivant : | |
| 20 | $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{N}^+ - (\text{CH}_2)_3 - \text{N}^+ - (\text{CH}_2)_6 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{Cl}^- \quad \text{CH}_3 \quad \text{Cl}^- \end{array} \right]$ | 4,0 g |
| | - Alccol benzylique | 2,0 g |
| | - Ammoniaque 22°Be | 11,0 ml |
| 25 | - Acide éthylènediamine tétracétique,
vendu sous la dénomination TRILON E | 1,0 g |
| | - Bisulfite de sodium à 35°Be | 1,2 g |
| | - Eau | qsp 100,0 g |
| | - pH = 9 | |

30

Au moment de l'emploi, on ajoute 100 g d'eau oxygénée à 20 volumes.

35

Le mélange appliqué 20 minutes à 35°C sur des cheveux décolorés leur confère après shampooing et rinçage une coloration pourpre gris foncé.

EXEMPLE D'APPLICATION 3

On prépare le mélange tinctorial suivant :

	- Dichlorhydrate de 8-(méthylthio)éthylamino-4 aniline	1,27 g
5	- Dichlorhydrate de 2-(diamino-2,4 phénoxy)éthanol	1,21 g
	- Nonylphénol oxyéthyléné à 4 moles d'oxyde d'éthylène, vendu sous la dénomination CEMULSOL NP 4 par la Société RHONE POULENC	12,0 g
10	- Nonylphénol oxyéthyléné à 9 moles d'oxyde d'éthylène, vendu sous la dénomination CEMULSOL NP 9 par la Société RHONE POULENC	15,0 g
15	- Alcool oléique polyglycérolé à 2 moles de glycérol	1,5 g
	- Alcool oléique polyglycérolé à 4 moles de glycérol	1,5 g
	- Propylèneglycol	6,0 g
20	- Acide éthylènediamine tétracétique, vendu sous la dénomination TRILON B	0,12 g
	- Ammoniaque 22°Be	11,0 g
	- Acide thioglycolique	0,6 g
	- Eau	qsp 100,0 g
25	- pH = 9	

Au moment de l'emploi, on ajoute 90 g d'eau oxygénée à 20 volumes.

Le mélange appliqué 20 minutes à 35°C sur des
30 cheveux naturellement blancs à 90% leur confère après
shampooing et rinçage une coloration bleu profond.

EXEMPLE D'APPLICATION 4

On prépare le mélange tinctorial suivant :

5	- Dichlorhydrate de méthyl-2 8- (éthylthio) éthylamino-4 aniline	0,85 g
	- Dichlorhydrate de diamino-1,3 diméthoxy-2,4 benzène	0,72 g
10	- Homopolymère d'acide acrylique réticulé par un agent polyfonctionnel, vendu sous la dénomination CARBOPOL 934 par la Société GOODRICH CHEMICALS	3,0 g
	- Ethanol à 96°	11,0 g
	- Butoxy-2 éthanol	5,0 g
	- Bromure de triméthyl cétyl ammonium	2,0 g
15	- Acide éthylènediamine tétracétique, vendu sous la dénomination TRILON B	0,2 g
	- Ammoniaque 22°Be	10,0 g
	- Bisulfite de sodium 35°Be	1,0 g
	- Eau	qsp 100,0 g
20	- pH = 9,1	

Au moment de l'emploi, on ajoute 100 g d'eau oxygénée à 20 volumes.

25 Le mélange appliqué 20 minutes à 35°C sur des cheveux décolorés leur confère après shampooing et rinçage une coloration bleu foncé.

EXEMPLE D'APPLICATION 5

On prépare le mélange tinctorial suivant :

5	- Dichlorhydrate de méthyl-3 E-	
	(E'-hydroxyéthylthio) éthylamino-	
	4 aniline	2,0 g
	- Dichlorhydrate de bis-(E-hydroxy-	
	éthoxy)-4,6 phénylènediamine-1,3	2,02 g
10	- Nonylphénol oxyéthyléné à 4 moles	
	d'oxyde d'éthylène, vendu sous la	
	dénomination CEMULSOL NP 4 par la	
	Société RHONE POULENC	12,0 g
15	- Nonylphénol oxyéthyléné à 9 moles	
	d'oxyde d'éthylène, vendu sous la	
	dénomination CEMULSOL NP 9 par la	
	Société RHONE POULENC	15,0 g
20	- Alcool oléique polyglycérolé à	
	2 moles de glycérol	1,5 g
	- Alcool oléique polyglycérolé à	
	4 moles de glycérol	1,5 g
	- Propylèneglycol	6,0 g
	- Acide éthylènediamine tétracétique,	
	vendu sous la dénomination TRILON E	0,12 g
	- Ammoniaque 22°Be	11,0 g
25	- Eau	qsp 100,0 g
	- pH = 9,5	

Au moment de l'emploi, on ajoute 100 g d'eau oxygénée à 20 volumes.

30 Le mélange appliqué 25 minutes à 35°C sur des cheveux décolorés leur confère après shampooing et rinçage une coloration bleu pourpre foncé.

EXEMPLE D'APPLICATION 6

On prépare le mélange tinctorial suivant :

5	- Dichlorhydrate de méthyl-3 &- (2'-hydroxyéthylthio) éthylamino- 4 aniline	0,75 g
	- Chlorhydrate de méthoxy-2 méthylène dioxy-4,5 aniline	0,51 g
10	- Alcool oléique polyglycérolé à 2 moles de glycérol	4,5 g
	- Alcool oléique polyglycérolé à 4 moles de glycérol	4,5 g
15	- Oleylamine oxyéthylénée à 12 moles d'oxyde d'éthylène, vendu sous la dénomination ETHOMEEN O 12 par la Société ARMOON HESS CHEMICAL Ltd	4,5 g
	- Diéthanolamide de coprah, vendu sous la dénomination COMPERLAN KD par la Société HENKEL	9,0 g
20	- Propylèneglycol	4,0 g
	- Butoxy-2 éthanol	8,0 g
	- Ethanol 96°	6,0 g
25	- Sel pentasodique de l'acide diéthylène triamine pentacétique, vendu sous la dénomination MASQUOL DTPA par la Société PROTEX	2,0 g
	- Hydroquinone	0,15 g
	- Solution de bisulfite de sodium à 35°Be	1,3 g
	- Ammoniaque 22°Be	10,0 g
30	- Eau	qsp 100,0 g
	- pH = 10	

Au moment de l'emploi, on ajoute 100 g d'eau oxygénée à 20 volumes.

5 Le mélange appliqué 20 minutes à 35°C sur des cheveux décolorés leur confère après shampooing et rinçage une coloration vert jaune moyen.

EXEMPLE D'APPLICATION 7

On prépare le mélange tinctorial suivant :

5	- Dichlorhydrate de ϵ -(méthylthio)éthyl amino-4 aniline	0,64 g
	- 6-hydroxy benzomorpholine	0,38 g
	- Alcool oléique polyglycérolé à 2 moles de glycérol	4,5 g
10	- Alcool oléique polyglycérolé à 4 moles de glycérol	4,5 g
	- Oleylamine oxyéthylénée à 12 moles d'oxyde d'éthylène, vendu sous la dénomination ETHOMEEN O 12 par la Société ARMOON HESS CHEMICAL Ltd	4,5 g
	- Diéthanolamide de coprah, vendu sous la dénomination COMPERLAN KD par la Société HENKEL	9,0 g
20	- Propylèneglycol	4,0 g
	- Butoxy-2 éthanol	8,0 g
	- Ethanol 96°	6,0 g
	- Sel pentasodique de l'acide diéthylène triamine pentacétique, vendu sous la dénomination MASQUOL DTPA par la Société PROTEX	2,0 g
25	- Hydroquinone	0,15 g
	- Solution de bisulfite de sodium à 35° Be	1,3 g
	- Ammoniaque 22° Be	10,0 g
	- Eau	qsp 100,0 g
30	- pH = 10	

Au moment de l'emploi, on ajoute 100 g d'eau oxygénée à 20 volumes.

Le mélange appliqué 20 minutes à 35°C sur des cheveux naturellement blancs à 90% leur confère après shampooing et rinçage une coloration olive clair.

EXEMPLE D'APPLICATION 8

On prépare le mélange tinctorial suivant :

5	- Dichlorhydrate de méthyl-3 β -(β '-hydroxyéthylthio) éthylamino-4 aniline	1,0 g
	- Chlorhydrate de méthoxy-2 méthylène dioxo-4,5 aniline	0,67 g
	- bis-(β -hydroxyéthylamino)-2,6 nitro-benzène	0,1 g
10	- Alcool cétylstéarylique, vendu sous la dénomination ALFOL C 16/18 par la Société CONDEA	8,0 g
	- Sulfate cétylstéarylique de sodium, vendu sous la dénomination CIRE DE LANETTE E par la Société HENKEL	0,5 g
15	- Huile de ricin éthoxylée, vendue sous la dénomination CEMULSOL B par la Société RHONE POULENC	1,0 g
	- Diéthanolamide oléique	1,5 g
20	- Sel pentasodique de l'acide diéthylène triamine pentacétique	2,5 g
	- Ammoniaque 22°Be	11,0 g
	- Eau	qsp 100,0 g
	- pH = 10,2	

25

Au moment de l'emploi, on ajoute 100 g d'eau oxygénée à 20 volumes.

30

Le mélange appliqué 15 minutes à 35°C sur des cheveux naturellement blancs à 90% leur confère après shampooing et rinçage une coloration brun clair.

EXEMPLE D'APPLICATION 9

On prépare le mélange tinctorial suivant :

5	- Dichlorhydrate de méthyl-2 g-(éthylthio) éthylamino-4 aniline	0,26 g
	- Sésamol	0,155 g
	- Métaaminophénol	0,185 g
	- Amino-4 hydroxy-2 toluène	0,15 g
	- Alcool cétylstéarylique	19,0 g
10	- 2-octyl dodécanol	4,5 g
	- Alcool cétyl stéarylique à 15 moles d'oxyde d'éthylène	2,5 g
	- Lauryl sulfate d'ammonium	10,0 g
15	- Polymère cationique présentant le motif récurrent suivant :	
	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{N}^+ - (\text{CH}_2)_3 - \text{N}^+ - (\text{CH}_2)_6 \\ \qquad \qquad \\ \text{CH}_3 \qquad \text{Cl}^- \qquad \text{CH}_3 \qquad \text{Cl}^- \end{array} \right]$	4,0 g
	- Alcool benzylique	2,0 g
20	- Ammoniaque 22°Be	11 ml
	- Acide éthylène diamine tétracétique	1,0 g
	- Bisulfite de sodium à 35°Be	1,2 g
	- Eau	qsq 100,0 g
	- pH = 9,3	

25

Au moment de l'emploi, on ajoute 70 g d'eau oxygénée à 20 volumes.

30

Le mélange appliqué 25 minutes à 35°C sur des cheveux décolorés leur confère après shampocing et rinçage une coloration brun-rouge gris.

EXEMPLE D'APPLICATION 10

On prépare le mélange tinctorial suivant :

	- Dichlorhydrate de 8-(méthylthio) éthylamino-4 aniline	0,44 g
5	- p-aminophénol	0,16 g
	- Résorcine	0,22 g
	- 3-hydroxyéthylamino-4 hydroxy-2 toluène	0,27 g
10	- Nonylphénol oxyéthyléné à 4 moles d'oxyde d'éthylène	12,0 g
	- Nonylphénol oxyéthyléné à 9 moles d'oxyde d'éthylène	15,0 g
	- Alcool oléique polyglycérolé à 2 moles de glycérol	1,5 g
15	- Alcool oléique polyglycérolé à 4 moles de glycérol	1,5 g
	- Propylèneglycol	6,0 g
	- Acide éthylènediamine tétracétique	0,12 g
	- Ammoniaque 22°Be	11,0 g
20	- Acide thioglycolique	0,6 g
	- Eau	qsp 100,0 g
	- pH = 10,1	

25 Au moment de l'emploi, on ajoute 100 g d'eau
oxygénée à 20 volumes.

Le mélange appliqué 20 minutes à 35°C sur des
cheveux décolorés leur confère après shampoing et
rinçage une coloration orange-rouge foncé.

EXEMPLE D'APPLICATION 11

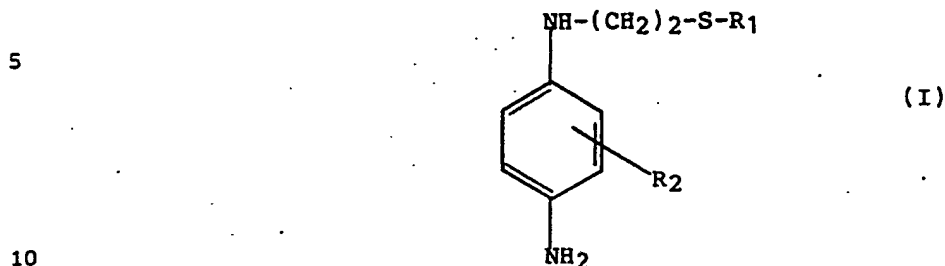
On prépare le mélange tinctorial suivant :

5	- Nitro-4 N-E-(méthylthio) éthyylaniline (composé intermédiaire de l'exemple 1)	0,3	g
	- Ethanol à 96°	15,0	g
10	- Hydroxyéthylcellulose, vendue sous la dénomination CELLOSIZ W.P. P3 par la Société UNION CAREIDE	2,0	g
	- Lauryl sulfate d'ammonium	5,0	g
	- Ammoniaque à 22°Ee	0,5	g
	- Eau	qsp 100,0	g
	- pH = 9		

- 15 Ce mélange appliqué 20 minutes à 37°C sur des cheveux naturellement blancs à 90% leur confère après shampooing et rinçage une coloration jaune canari.

REVENDEICATIONS

1. Paraphénylènediamine caractérisée par le fait qu'elle répond à la formule :

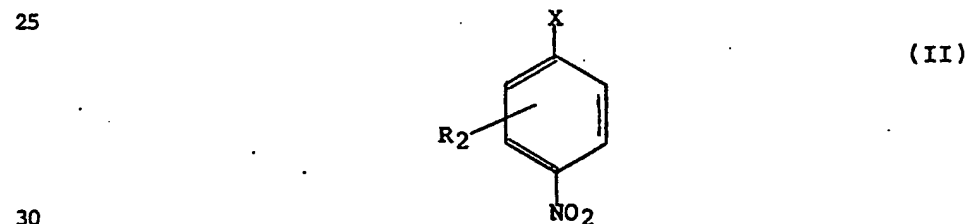


dans laquelle R_1 représente un radical alkyle, hydroxyalkyle ou polyhydroxyalkyle, R_2 représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle, ainsi que les sels d'acides correspondants.

15 2. Paraphénylènediamine selon la revendication 1 caractérisée par le fait que dans la formule (I), le radical alkyle comporte de 1 à 4 atomes de carbone, l'hydroxyalkyle comporte de 2 à 4 atomes de carbone et le polyhydroxyalkyle comporte 3 ou 4 atomes de carbone.

20 3. Procédé de préparation des composés de formule (I) selon la revendication 1, caractérisé par le fait que :

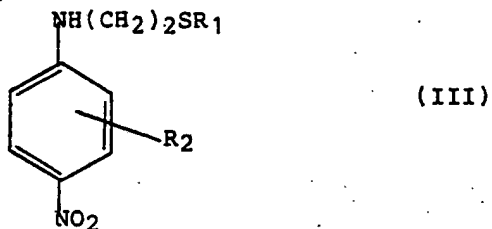
(i) l'on traite le p-halogénonitrobenzène répondant à la formule (II) :



dans laquelle R_2 a la signification définie dans la formule (I), X représente un atome d'halogène, avec une amine de formule (IV) :



dans laquelle R_1 a la même signification que définie dans la formule (I), pour obtenir la p-nitroaniline de formule (III) :



(ii) l'on réduit le groupe NO_2 du composé de formule (III), soit par réduction par l'hydrogène en présence d'un catalyseur, soit par réduction par le fer dans l'acide acétique ou le zinc en présence d'alcool et de chlorure d'ammonium.

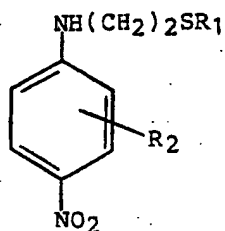
15

4. Procédé de préparation selon la revendication 3, caractérisé par le fait que l'on prépare l'amine de formule (IV) au moment de l'emploi sans l'isoler en faisant réagir une solution aqueuse de chlorhydrate d'amino-2 éthanethiol avec une solution aqueuse de soude pour neutraliser le chlorhydrate et un halogénure de formule Y-R_1 dans laquelle R_1 a la signification définie dans la formule (I) et Y représente un atome d'halogène choisi parmi l'iode, le brome ou le chlore.

20

25

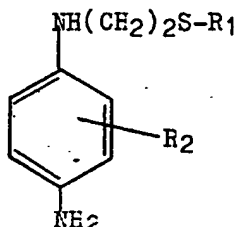
5. Composé caractérisé par le fait qu'il répond à la formule :



dans laquelle R_1 et R_2 ont les significations indiquées dans la revendication 1 ou 2.

6. Utilisation de la paraphénylènediazine telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 et 2 pour la teinture des fibres kératiniques et en particulier des cheveux humains.

7. Composition tinctoriale pour fibres kératiniques et en particulier pour cheveux humains, caractérisée par le fait qu'elle contient, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un composé de formule (I) :



dans laquelle R_1 représente un radical alkyle, hydroxyalkyle ou polyhydroxyalkyle, R_2 représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle ainsi que les sels d'acides correspondants.

8. Composition tinctoriale selon la revendication 7, caractérisée par le fait qu'elle contient de 0,02 à 6% en poids et de préférence de 0,15 à 5% en poids de un ou plusieurs composés de formule (I).

9. Composition tinctoriale selon l'une des revendications 7 ou 8, caractérisée par le fait que le pH varie de 8 à 11 et de préférence de 9 à 11.

10. Composition tinctoriale selon l'une quelconque des revendications 7 à 9, caractérisée par le fait que les agents d'alcalinisation sont choisis parmi l'ammoniac, les carbonates alcalins, les alcanclamines.

11. Composition tinctoriale selon l'une des revendications 7 à 10, caractérisée par le fait qu'elle

contient outre les composés selon la revendication 1, au moins un colorant d'oxydation choisi parmi les p-phénylènediamines, les p-aminophénols, les orthophénylènediamines ou les orthoaminophénols comportant éventuellement des substitutions sur le noyau ou sur les fonctions amines.

12. Composition tinctoriale selon l'une des revendications 7 à 11, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins un coupleur.

13. Composition tinctoriale selon la revendication 12, caractérisée par le fait que le (ou les) coupleur(s) est (ou sont) choisi(s) dans le groupe formé par les métaphényldiamines, les métaaminophénols, les métadiphénols, les métaacétylaminophénols, les méta-uréidophénols, les métacarbalcoxyaminophénols, l' α -naphtol, le méthylènedioxy-3,4 phénol, le méthylènedioxy-3,4 aniline, le bromo-2 méthylènedioxy-4,5 phénol, le chloro-2 méthylènedioxy-4,5 phénol, l' amino-6 benzomorpholine, l'hydroxy-6 benzomorpholine et les coupleurs hétérocycliques.

14. Composition tinctoriale selon l'une des revendications 7 à 13, caractérisée par le fait que les colorants d'oxydation de type para et ortho et les coupleurs sont présents dans des proportions comprises entre 0,1 et 7% en poids par rapport au poids total de ladite composition.

15. Composition tinctoriale selon l'une des revendications 7 à 13, caractérisée par le fait qu'elle contient, en plus, au moins un colorant direct pris dans le groupe formé par les colorants azoïques, anthraquinoniques et les dérivés nitrés de la série benzénique.

16. Composition selon l'une des revendications 7 à 15, caractérisée par le fait qu'elle contient au

moins un agent tensio-actif dans une proportion comprise entre 0,5 et 40% et de préférence entre 2 et 30% en poids par rapport au poids total de la composition.

5 17. Composition selon l'une des revendications 7 à 16, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins un solvant organique en une proportion comprise entre 1 et 40% et de préférence entre 2 et 30% en poids par rapport au poids total de la composition.

10 18. Composition selon l'une des revendications 7 à 17, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins un agent épaississant dans une proportion comprise entre 0,1 et 5% en poids et de préférence entre 0,5 et 3% en poids par rapport au poids total de la composition.

15 19. Composition selon l'une des revendications 7 à 18, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins un agent antioxydant dans une proportion comprise entre 0,05 et 1,5% en poids par rapport au poids total de la composition.

20 20. Composition selon l'une des revendications 7 à 19, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins un adjuvant pris dans le groupe formé par les agents de pénétration, les agents séquestrants, les tampons et les parfums.

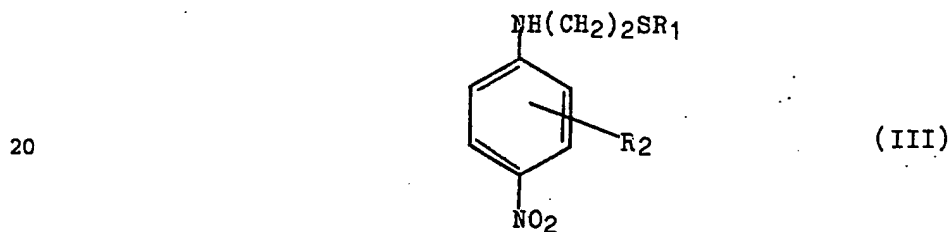
25 21. Composition selon l'une quelconque des revendications 7 à 20, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous forme de liquides, de crèmes, de gels ou d'aérosol.

30 22. Procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des cheveux humains, caractérisé par le fait que l'on applique sur les fibres kératiniques pendant un temps compris entre 10 et 40 minutes et de préférence entre 15 et 30 minutes, une composition selon l'une des revendications 7 à 21, 35 mélangée, au préalable, avec une solution oxydante, que

l'on rince et que l'on lave les cheveux au shampoing, que l'on rince à nouveau et que l'on sèche enfin les fibres.

23. Procédé de teinture des fibres
5 kératiniques et en particulier des cheveux humains, caractérisé par le fait que l'on applique sur les fibres kératiniques, dans un premier temps, une composition contenant au moins un composé de formule (I) selon l'une
10 quelconque des revendications 7 à 11, que l'on applique dans un deuxième temps, le ou les coupleurs, l'agent oxydant étant appliqué dans le deuxième temps avec la composition contenant le ou les coupleurs ou directement sur les cheveux dans un troisième temps, les temps de pose étant compris entre 10 et 40 minutes, que l'on
15 rince et que l'on sèche.

24. Utilisation des composés de formule :



25 dans laquelle R_1 désigne alkyle, hydroxyalkyle, polyhydroxyalkyle et R_2 désigne H, alkyle pour la coloration directe des cheveux.